

Über den Einfluß von Reduktionsprozessen auf den Leuchtmechanismus des fluoreszierenden Magnesiumorthotitanates und Rubins

Krautz, Erich

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 3, 1951, S. 55-60



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Über den Einfluß von Reduktionsprozessen auf den Leuchtmechanismus des fluoreszierenden Magnesiumorthotitanates und Rubins

Von E. Krautz

Mit 3 Abbildungen

Vorgelegt von Herrn E. Justi

Summary: The influence of reducing processes (H_2 , N_2 , vacuum) on the luminescence of magnesium orthotitanate activated by manganese and $\alpha-Al_2O_3$ activated by chromium (ruby) is investigated at high temperatures. The altering of the ionisation state of manganese activators is best studied by submitting the luminescence material to a vacuum treatment whereby a severe reducing of the basic crystal and the formation of nitrides and hydrides can be avoided.

Problemstellung

Bei früheren Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit und des elektrischen Verhaltens von Ein- und Zweistoffsystemen reiner Metalloxyde in Abhängigkeit von reduzierender und oxydierender Gasbehandlung¹⁾ wurde die überraschende Entdeckung gemacht, daß im System $MgO \cdot TiO_2$ eine sehr intensive tiefrote Fluoreszenz zu erzielen ist, wenn die Komponenten des Zweistoffsystems $MgO \cdot TiO_2$ im molaren Verhältnis 2:1 miteinander eng vermischt im festen Zustand oxydierend bei Temperaturen oberhalb $1200^\circ C$ zur Reaktion gebracht werden. Während bei einem Überschuß an Magnesiumoxyd über das Mischungsverhältnis des Magnesiumorthotitanates hinaus die Lumineszenz erhalten bleibt, vernichtet ein Überschuß an Titandioxyd die Fluoreszenz, da dieses weder allein noch als Metatitanat mit Mangan aktivierbar ist. Werden die fluoreszierenden Gemische bei Temperaturen oberhalb $300^\circ C$ längere Zeit reduzierender Behandlung ausgesetzt, so verschwindet ebenfalls die Fluoreszenz. Nachträgliche oxydierende Behandlung bei erhöhter Temperatur ($> 350^\circ C$) stellt die Lumineszenz jedoch wieder her.

Für den Leuchtmechanismus ist demnach nicht nur die chemische Zusammensetzung — Grundstoff und Aktivator —, sondern auch der durch Gasbehandlungen erzeugte Zustand des Grundgitters und die Wertigkeit des eingebauten Aktivators von wesentlicher Bedeutung. Daher wurde dieser Fragenkomplex an den beiden ausgezeichneten Oxydleuchtstoffen $Mg_2TiO_4 \cdot Mn$ und $\alpha-Al_2O_3 \cdot Cr$ näher untersucht.

Strukturuntersuchungen im System $MgO \cdot TiO_2$

Da die kristallographischen Verhältnisse nachweisbar einen großen Einfluß auf die Lumineszenz besitzen, wurden zunächst Röntgenstrukturuntersuchungen am System $MgO \cdot TiO_2$ durchgeführt. In anderem Zusammenhang haben sich

bereits Rieke und Ungewiss²⁾ ebenfalls für dieses Zweistoffsystem interessiert, sich dabei jedoch auf das Studium der keramischen und dielektrischen Eigenschaften beschränkt. Abb. 1 zeigt die aufgenommenen Debye-Scherrer-Diagramme für die Ausgangskomponenten TiO_2 (a) und MgO (e), für das Magnesiumorthotitanat (c), sowie für den Fall des TiO_2 -Überschusses (b) und

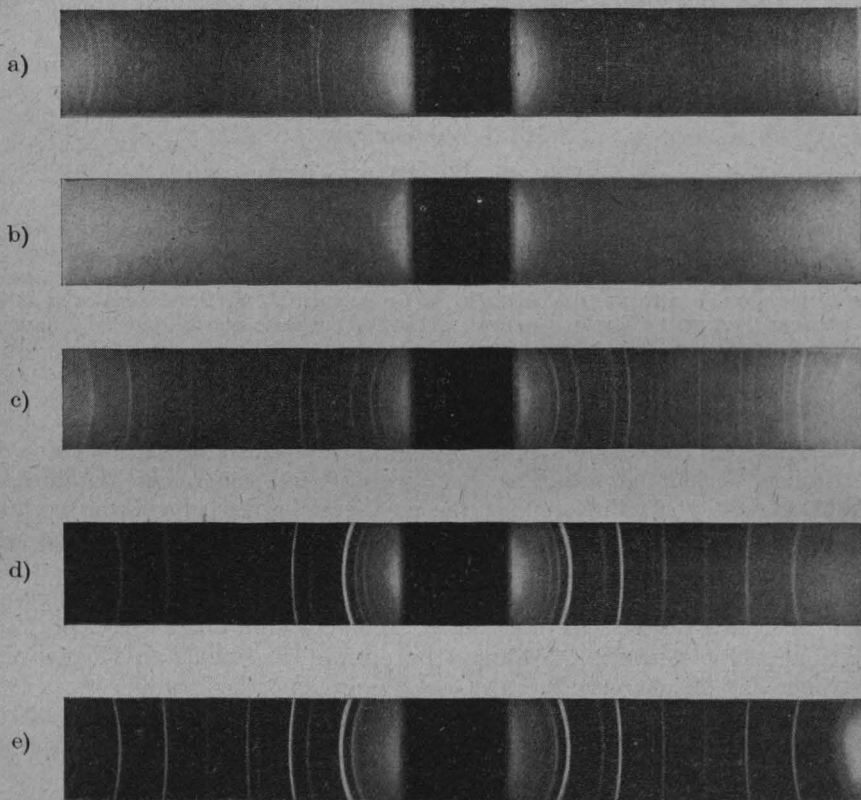


Abb. 1. Strukturuntersuchung des Systems MgO-TiO_2 (Röntgenstrahlung Cu K 30 kV)

- a) 100 TiO_2 (Rutil)
- b) 75 TiO_2 · 25 MgO
- c) 49,8 TiO_2 · 50,2 MgO (inverser Spinell)
- d) 10 TiO_2 · 90 MgO
- e) 100 MgO (Periklas)

MgO -Überschusses (d) über die strenge stöchiometrische Zusammensetzung des Orthotitanates hinaus. Man erkennt daraus deutlich, daß im System TiO_2 - MgO bei einem TiO_2 -Überschuß keine einfache einheitliche Struktur mehr vorliegt, sondern mehrere sich störend überlagern.

Da mit analysenreinen Substanzen verschiedenster Herkunft als Ausgangsstoffen leuchtfähige Magnesium-Titan-Verbindungen der angegebenen Zusammensetzung hergestellt werden können, war zu erwarten, daß bereits äußerst kleine Aktivatorkonzentrationen wirksam sind, sofern keine Selbst-

aktivierung in Betracht kommt. Bei sehr tiefen Temperaturen scheint eine Aktivierung durch Titan nachweisbar zu sein. Diese Lumineszenz liegt jedoch im kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich. Zur Klärung dieser Frage wurden oxydierende und reduzierende Gasbehandlungen in größeren Temperaturbereichen durchgeführt. Ferner wurde die spektrale Erregungsverteilung und die spektrale Lichtemission gemessen sowie Fremdaktivierungsversuche durchgeführt. Von dem von Deutschbein³⁾ gefundenen, mit Chrom aktivierten Magnesium-Titan-Spinell war die aufgefundene schmale, zwischen 6500 und 6800 Å gelegene Emissionsbande deutlich zu trennen. Nach Bekanntgabe der Beobachtungen nahmen sich Tiede und Villain⁴⁾ der chemischen Reinigung der Ausgangsstoffe an und untersuchten außer Cr 15 weitere Metalle (Fe, Mn, Cu, Ag, Ni, Co, Re, Bi, Au, Zn, Sn, Nb, In, W und U) auf ihre Wirksamkeit als Aktivatoren. Dabei wurde allein das Mangan als Aktivator wirksam mit einer im angegebenen engen Spektralbereich gelegenen Fluoreszenz.

Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Aktivatorkonzentration

Zur Durchführung des Intensitätsvergleiches der verschiedenen pulverförmigen Leuchtstoffpräparate wurden diese in dickerer Schicht auf Glasplatten der Größe 34×38 mm unter Verwendung von Wasserglaslösung als Bindemittel aufgebracht. Zur intensiven konzentrierten Anregung mit langwelliger UV-Strahlung wurden gefilterte Osram-Quecksilberhochdrucklampen (HQB 500) und Quecksilberhöchstdrucklampen (HBO 500) in Verbindung mit dem Schott-Glasfilter UG 5 benutzt. Die Lichtintensitätsmessung erfolgte mit gefiltertem Selen-Photoelement und Siemens-Lichtmarkengalvanometer.

Abb. 2 zeigt im logarithmischen Maßstab die Abhängigkeit der Quantenausbeute des aktivierten Mg_2TiO_4 von der Mn-Aktivatorkonzentration, die über mehr als 4 Zehnerpotenzen reicht. Die maximale Lumineszenzintensität liegt bei einer Mangankonzentration von $5 \cdot 10^{-2}$ Gew. % pro Gramm Mg_2TiO_4 in Übereinstimmung mit den Angaben von Tiede und Villain. Bei höheren Konzentrationen fällt die Lumineszenzausbeute ziemlich rasch ab, ist aber sogar bei

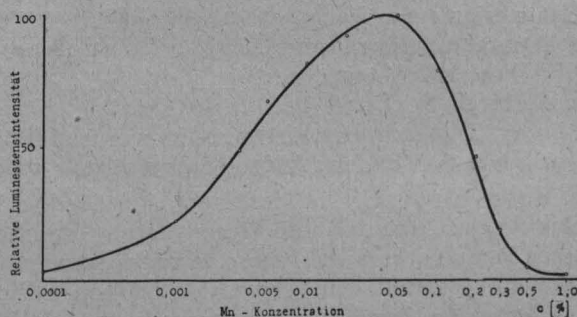


Abb. 2. Die Quantenausbeute von Mg_2TiO_4 in Abhängigkeit von der Mangan-Aktivator-Konzentration c [% Gew.]

1 Gew. % Mangan bei intensiver Anregung noch sehr gut nachweisbar. Besonders bemerkenswert ist im übrigen aber, daß noch bei sehr geringen Mangan-Konzentrationen bis unter 10^{-4} Gew. % eine Lumineszenzerregung erzielbar ist, während z.B. bei Zinksilikaten und Zinkberylliumsilikaten im allgemeinen wesentlich höhere Mangan-Aktivatorkonzentrationen größenordnungsmäßig von 1 Gew. % angewendet werden.

Die oxydierende und reduzierende Gasbehandlung

Die Untersuchung der Oxydations- und Reduktionsprozesse bei Leuchtstoffen ist deswegen von so grundlegender Bedeutung, da sich auf diese Weise Aussagen über den Ionisationsgrad des Aktivators gewinnen lassen und dadurch die Analyse der spektralen Emission wesentlich erleichtert wird. Darüber hinaus ist die Kenntnis des Verhaltens der Leuchtstoffe gegenüber der umgebenden Atmosphäre bei höheren Belastungen von großem praktischem Wert im Hinblick auf viele Anwendungszwecke. Bei den vorliegenden Fluorophoren wurde die Untersuchung des Einflusses reduzierender und oxydierender Gasbehandlung bei erhöhter Temperatur bei optimaler Aktivatorkonzentration vorgenommen. Während bei den meisten Leuchtstoffen das Mangan als Aktivator in der zweiten Wertigkeitsstufe auftritt und diese Leuchtstoffe gegenüber reduzierender Gasbehandlung weitgehend unempfindlich sind, z. B. aktiviertes Zinksilikat bis 750°C , ist das mit Mangan aktivierte Magnesiumorthotitanat demgegenüber recht empfindlich. Die Kurve I der Abb. 3 zeigt die Verminderung der Lumineszenzintensität des

Magnesiumorthotitanats nach jeweils einstündiger Erhitzung in reinem strömendem Wasserstoff bei steigender Temperatur. Das mit Chrom aktivierte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rubin, Kurve III) ist demgegenüber wesentlich widerstandsfähiger. Reduktionseinflüsse sind beim

Magnesiumorthotitanat nicht nur durch Einwirkung von Wasserstoff, sondern auch durch Stickstoff bei

höheren Temperaturen festgestellt worden. Diese Beobachtungen wurden inzwischen von anderen Autoren bestätigt.

Kröger⁵⁾ stellte bei weiteren eingehenden Untersuchungen dieser Erscheinungen fest, daß zur Regenerierung des Leuchtstoffes nach einer bei hoher Temperatur durchgeführten reduzierenden Gasbehandlung mit H_2 oder N_2 nicht gleichfalls eine Oxydation bei hohen Temperaturen erforderlich ist, sondern diese Oxydation am wirksamsten bei Temperaturen zwischen 500 und 560°C erfolgt. Diese Versuchsergebnisse sind am besten durch die Annahme zu deuten, daß das Manganion im Spinellgitter als vierwertiges Ion isomorph eingebaut ist. Bei reduzierender Behandlung im H_2 - oder N_2 -Strom wird dieses Mn^{4+} in Mn^{3+} oder Mn^{2+} übergeführt, wodurch es seine Emissionsfähigkeit im vorgegebenen Spektralbereich verliert. Im Falle der Reduktion des aktivierten Magnesiumorthotitanats im H_2 -Strom sind indessen noch weitere Komplikationen möglich. Bei dem Ausbau von Sauerstoffatomen kann außer der Überführung des vierwertigen Mangans auch noch eine Änderung der Wertigkeitsstufe des vierwertigen Titanions eintreten, wie die elektrischen

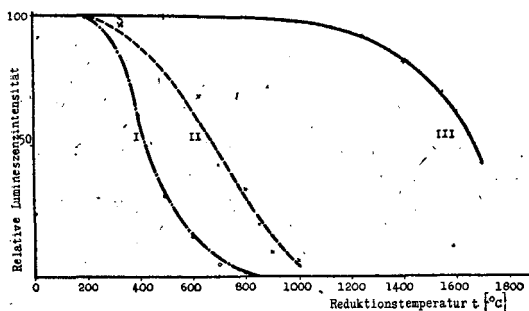


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzauslöschung bei einstündiger Reduktion von

- I. $\text{MgTiO}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mn}$ in H_2
- II. $\text{MgTiO}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mn}$ im Vakuum
- III. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ Cr}$ in H_2

Leitfähigkeitsmessungen von W. Meyer⁶⁾ am reduzierten Rutil und Magnesium-Titan-Spinell zeigen. Außerdem kann man feststellen, daß die für diese reduzierten Stoffe aus den Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Aktivierungsenergien gerade im kritischen Temperaturbereich von 500 bis 600°C besonders stark abnehmen. Bei Wasserstoffeinwirkung wird bei den angegebenen Temperaturen also sowohl das Grundgitter als auch das Aktivatorion erfaßt. Um zu entscheiden, ob ein Wechsel der Wertigkeitsstufe des Aktivatorions bei der reduzierenden Behandlung eingetreten ist, empfiehlt sich daher, statt der Erhitzung im Stickstoffstrom eine Erhitzung im Vakuum vorzunehmen. Auf diese Weise werden zugleich Hydrid- und Nitridbildungen sowie störende Sorptionserscheinungen vermieden. Dabei wird das Aktivatorion wesentlich stärker als das Orthotitanat betroffen. Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Reduktion des Mangandioxydes sowie des zugehörigen Dissoziationsdruckes kann man sich auf die Arbeiten von A.F. Kapustinskij und K.S. Bayushkina⁷⁾ stützen. Für die Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes bei der Reaktion $2 \text{MnO} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ haben diese Autoren die Beziehung gefunden

$$\log P(\text{O}_2) = 11.007 - \frac{6897}{T}$$

Hieraus errechnet sich für die Temperatur $t = 427^\circ\text{C}$ ein Sauerstoffpartialdruck von 14 Torr und für die Temperatur $t = 575^\circ\text{C}$ ein Sauerstoffpartialdruck von 760 Torr. In Übereinstimmung damit zeigt die Kurve II der Abb.3 eine stärkere Abnahme der Lumineszenzfähigkeit des aktivierten Magnesium-orthotitanates bei einstündiger Vakuumbehandlung oberhalb 400°C. Bei Verlängerung der Erhitzungsdauer ist mit einem noch schnelleren Abfall der Kurve zu rechnen.

Als zweiter Oxydleuchtstoff wurde der ebenfalls rot fluoreszierende Rubin untersucht, da sein Leuchten, verglichen mit anderen Leuchtstoffen, bei Erhitzung am wenigsten vermindert wird. Doch auch in diesem Falle ist eine Reduktionseinwirkung auf die Lumineszenz festzustellen, wenngleich erst bei sehr viel höherer Temperatur. Wahrscheinlich wird in diesem Falle ebenfalls sowohl das Grundgitter als auch der Aktivator betroffen, letzterer indessen wesentlich stärker. Über Al_2O_3 als Überschußhalbleiter liegen Messungen von Hartmann⁸⁾ vor. Hinsichtlich des Cr kann man sich auf die Dampfdruckmessungen von C.G. Maier⁹⁾ stützen. Danach setzt die Reaktion $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{CrO} + \text{H}_2\text{O}$ merklich erst oberhalb 1000°C ein. Damit in Übereinstimmung steht die Abnahme der Lumineszenzfähigkeit gemäß der Kurve III der Abb.3. Das im Korundgitter isomorph eingebaute Cr^{3+} -Ion büßt dann ebenso wie das in den inversen Spinell isomorph eingebaute Mn^{4+} gleicher Elektronenkonfiguration bei der Änderung seiner Wertigkeitsstufe die Fähigkeit zur Fluoreszenz ein.

Der Übergang des Aktivatorions in die niedrigere Wertigkeitsstufe braucht natürlich keineswegs immer mit einer Verminderung der Lumineszenz grundsätzlich verknüpft zu sein. Bei vielen z.B. mit Cer aktivierten Leuchtstoffen ist die Lumineszenz an das dreiwertige Ion Ce^{3+} gebunden. In diesem Fall führt die durch Oxydationsprozesse erzwungene Überführung des Ce^{3+} in ein vierwertiges Ion Ce^{4+} gerade zu einer Lumineszenzauslöschung, während Reduktionsprozesse die Lumineszenzfähigkeit wieder herstellen.

Die Bedeutung der Oxydations- und Reduktionsprozesse bei dem mit Mangan aktivierten Magnesiumorthotitanat und mit Chrom aktivierten Korund liegt vor allen Dingen darin, daß die von diesen Aktivatoren bei tiefen Temperaturen erzeugte Emission interessante linienhafte Feinstruktur aufweist, wodurch ein Studium der Feldverhältnisse in der Umgebung des Leuchtkomplexes im Festkörper ermöglicht wird. Durch Erniedrigung der Temperatur auf unter 20° abs. mit Hilfe flüssigen Wasserstoffes soll eine weitere genauere Analyse der Feinstruktur im Emissionsspektrum durchgeführt werden.

Literatur

- ¹⁾ E. Krautz, Dissertation Berlin 1937.
- ²⁾ R. Rieke u. A. Ungewiss, Ber. d. Dt. Keram. Ges. **17**, (1936), S. 237.
- ³⁾ O. Deutschbein, Ann. d. Phys. (5) **14** (1932), S. 491, 641; **20** (1934) 828.
- ⁴⁾ E. Tiede u. E. Villain, Ber. d. chem. Ges. **73** (1940) 274.
- ⁵⁾ F. A. Kröger, Some Aspects of the Luminescence of Solids. London 1948.
- ⁶⁾ W. Meyer, Z. techn. Phys. **16** (1935) 356; **18** (1937) 588.
- ⁷⁾ A. F. Kapustinskii u. K. S. Bayushkina, J. Phys. Chem. USSR **11** (1938) 77.
- ⁸⁾ W. Hartmann, Z. Physik **102** (1936) 709.
- ⁹⁾ C. G. Maier, Bur. Mines Bulletin **436** (1942).